

<報文>キャピラリー・リザーバー法による溶融 Li₂O・SiO₂中の酸素の自己拡散係数の測定

著者	太田 弘道, 早稲田 嘉夫, 白石 裕
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻 号	37 2
ページ	185-192
発行年	1982-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32819

キャピラリー・リザーバー法による溶融 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 中の 酸素の自己拡散係数の測定

太田 弘道* 早稲田嘉夫** 白石 裕**

Self-Diffusion Coefficient of Oxygen in $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ Melt by the Capillary-Reservoir Method. By Hiromichi OHTA, Yoshio WASEDA, Yutaka SHIRAISHI

The estimation of the end effect of capillary is one of the most important factors in the measurement of diffusion coefficient in molten slag systems by means of the capillary-reservoir method. This effect is related to the effective length based on the theoretical concentration-penetration profile which frequently differs from real length of the capillary. A method for quantitatively analyzing the end effect of capillary has been presented and demonstrated with the data analysis of the concentration-penetration profile in molten $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ for the measurement of self-diffusion coefficient of oxygen under the high purity argon atmosphere. The stable isotope ^{18}O as a tracer was used in two different forms, SiO_2^* or Li_2O^* , however the results were not affected by the form of tracer in molten $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ slags.

(Received November 12, 1981)

1. 緒 言

金属製錬における諸反応においてスラグは重要な役割を果しており、スラグの構造と物性に関する研究は冶金学上きわめて興味深い研究分野の1つである。とくにスラグが関与する製錬反応の速度を理解するためにスラグを構成する諸成分の拡散係数を知ることは重要であり、種々の測定が主として高炉系スラグについて行われている¹⁾。ところで、スラグの主要構成元素である酸素の拡散についてはキャピラリー・リザーバー法^{2~4)}、拡散対法^{5,6)}、ガス交換法⁷⁾により自己拡散が、ガス浸透法⁸⁾、起電力法⁹⁾により透過度の測定が2, 3の基本系スラグについて試みられている。このうち後二者はスラグ中の溶存酸素の拡散を、またガス交換法ではスラグ中の溶存酸素の存在下での拡散を測定しているため、測定法によって得られる情報が異なってくる。また、融体の自己拡散係数測定法として広く一般に使用されているキャピラリー・リザーバー法においても、毛細管開口端における境界条件の評価法が確立しておらず、粘度の高いスラグでは測定精度を向上させるうえで重要な問題となっている。

本研究ではこのような観点から、キャピラリー・リザーバー法により溶融スラグ中の酸素の自己拡散係数を精度よく測定する方法を確立するため、従来より誤差の要因として指摘されていた

選鉱製錬研究所報告 第861号 日本金属学会第88回大会(1981. 4. 2)にて一部発表

* 東北大学大学院工学研究科

** 東北大学選鉱製錬研究所

1) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972) 日本鉄鋼協会, 108.

2) Koros, P. J.; King, T. B.: Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 299.

3) Saito, T.; Shiraishi, Y.; Nishiyama, N.; Sorimachi, K.; Sawada, Y.: 4th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of Metallurg. Processes, Iron and Steel Inst. Japan, (1973), 53.

4) Shiraishi, Y.; Nagahama, H.; Ohta, H.: Intern. Symp. on Metallurg. Slags, Halifax Canada (1980), S8.6, will be appeared in Canadian Met. Quarterly.

5) Keller, H.; Schwerdtfeger, K.; Hennesen, K.: Met. Trans. B, **10B** (1979), 67.

6) Keller, H.; Schwerdtfeger, K.: Met. Trans. B, **10B** (1979), 551.

7) Oishi, Y.; Terai, R.; Ueda, H.: *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, (1976), 297.

8) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, **64** (1978), 1313, **65** (1979), 1727.

9) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, **59** (1973), 715.

毛細管開孔端における境界条件について, 溶融 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ スラグを例に, 測定データからこの境界条件を定量的に明らかにする解析法を検討した. さらに, 測定により得られる酸素の拡散係数がトレーサーの添加形態に依存するかどうかについても実験的検討を行なった.

2. 実験方法

2.1 試料

トレーサーとしては酸素の安定同位元素 ^{18}O を SiO_2^* あるいは Li_2O^* の形で使用した. SiO_2^* は ^{18}O 富化水 (5.6% ^{18}O) と高純度 SiCl_4 (99.99%) から次の反応により合成した.



なお生成した SiO_2^* は 1200°C で9時間の減圧乾燥を行なった, 一方 Li_2O^* は ^{18}O 富化水 (5.6% ^{18}O) と高純度 LiH (98%) から (2) 式の反応により LiO^*H を合成し, ついでこの LiO^*H を銀ボートに入れ (3) 式に従い 675°C で30分間減圧分解して得た.



なお LiO^*H 合成過程において, 空気中に存在する CO_2 により生ずる Li_2CO_3 を除去するため, 最終的に合成した試料に (4) 式の反応を適用して 700°C , 50時間の減圧分解処理を行なった.



得られたトレーサーを含む試料をトレーサーを含まない試薬の SiO_2 および Li_2O と混合した後真空中で乾燥, 溶解し, さらに均一化のため真空攪拌処理を行なった. 試料の作成条件を Fig. 1 にまとめてフローシートとして示す. また拡散係数がトレーサーの添加形態に依存するかどうかを検討するため ^{18}O を Li_2O^* として添加した試料, ならびに SiO_2^* および Li_2O^* の等モルを添加した試料を作成した. 一方トレーサーを含まないリザーバ浴用の試料は試薬の SiO_2 および Li_2O を出発物質として用い, Fig. 1 と同一の手順により作成した.

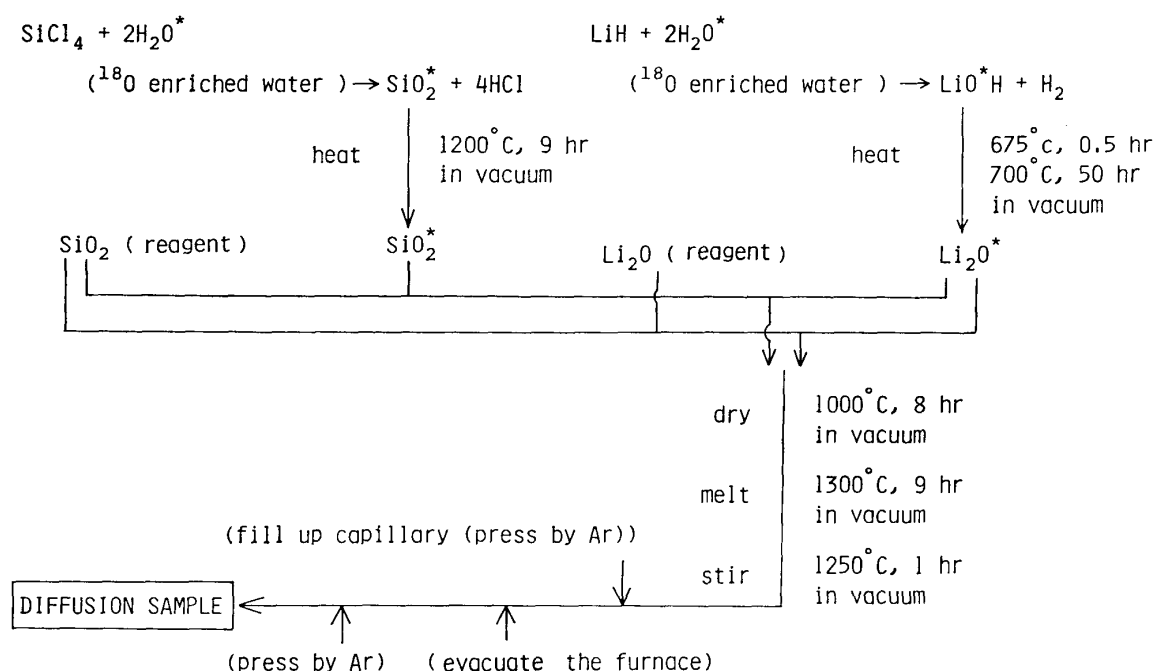


Fig. 1 Sequence for sample preparation.

2.2 実験装置

本研究ではトレーサーを毛細管内の試料に添加し、これをトレーサーを含まないリザーバー浴へ拡散させる方式のキャピラリー・リザーバー法を採用した。毛細管（内径 1.2mm, 長さ 11～24mm）には白金を用い、白金線によりサンプルホルダーに固定した。トレーサー含有試料の充填および拡散に用いた装置を Fig.2 に、サンプルホルダーを Fig.3 に示す。サンプルホルダーは毛細管開孔端での境界条件を変化させるため 0～4 rpm までの任意の速度で回転できる構造とした。

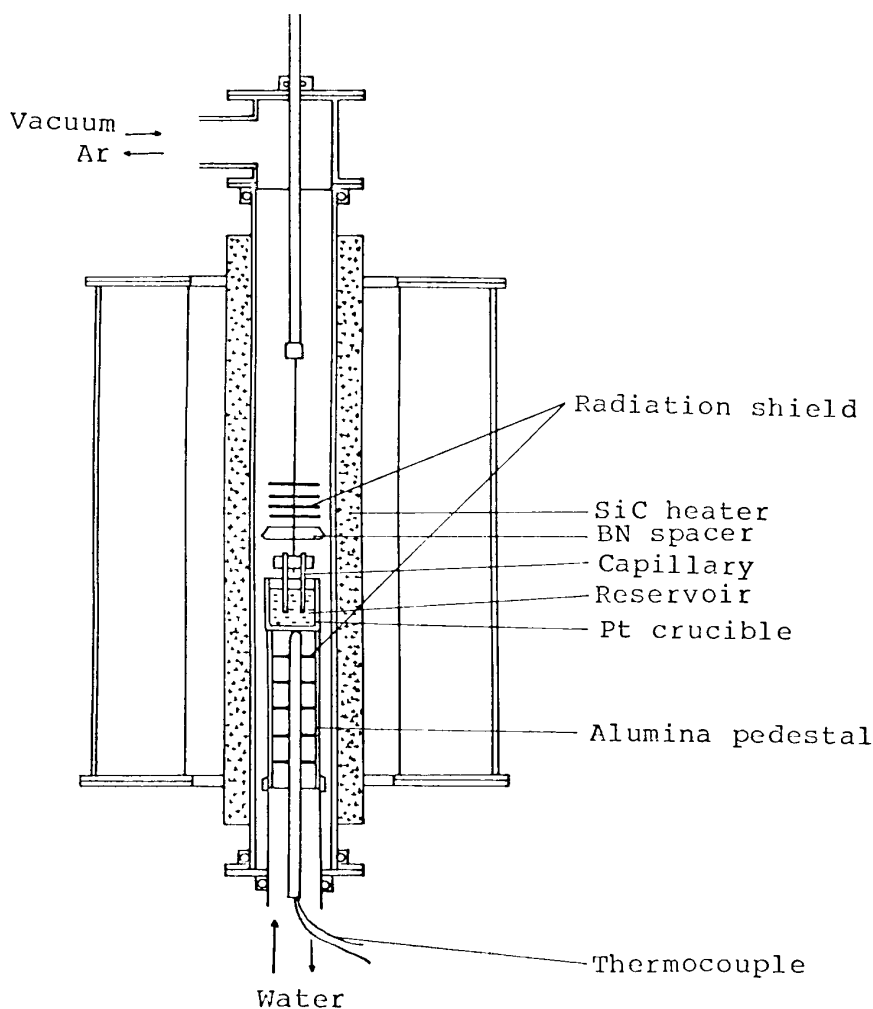


Fig.2 Schematic diagram of high temperature furnace used in this work.

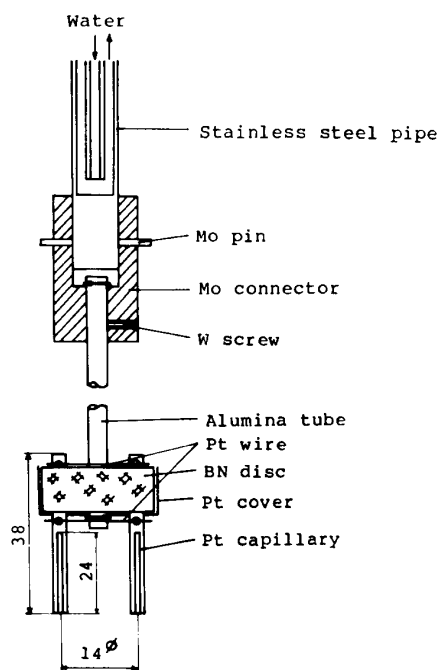


Fig.3 Schematic diagram of capillary holder used in this work.

2.3 トレーサーを含む試料の毛細管への充填と拡散実験

トレーサーを含む試料を真空溶解し、毛細管を浸漬し、高純度アルゴンを炉内が大気圧になるまで徐々に導入し毛細管内に試料を吸い上げた。毛細管に空孔を残存させないために試料を充填した毛細管をリザーバー浴から引き上げた後真空溶解とアルゴン大気圧の溶解をくり返した。拡散実験を進行させる際毛細管内の対流を抑えるため試料系の最上部が最高温になるよう毛細管の位置設定を行なったので、下部の開孔端は毛細管の最上部より $5^{\circ}\text{C} \sim 8^{\circ}\text{C}$ 低い温度を示した。そこで本研究では毛細管に沿って測定した温度分布の平均値をもって実験温度とした。

2.4 ^{18}O の分析

拡散実験後, 毛細管をマイクロカッターにより5~6個に切断し, 閉端は樹脂に埋めこみ軸方向断面を観察して毛細管の長さを決定し, 閉端以外の断片は ^{18}O 分析を行なった。 ^{18}O 分析の手順をFig.4に示す。長さ約2mmに切断した毛細管をFig.5に示すような形状の黒鉛るつぼ中でアーク還元し, 得られたCOを 300°C に加熱したCuOと接触させ次式の反応により CO_2 に酸化した。

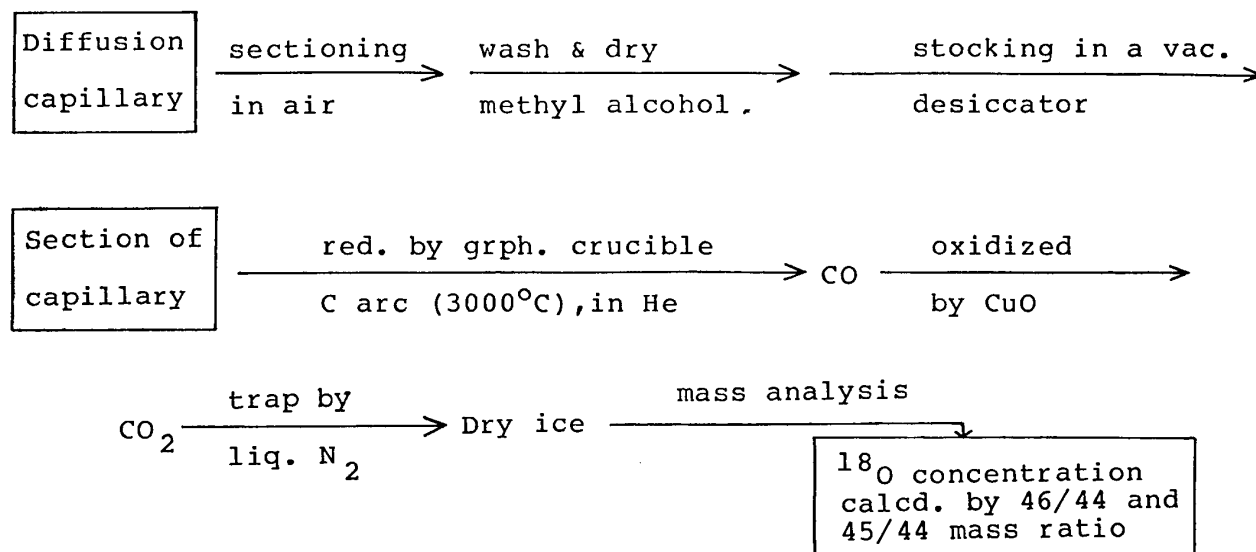
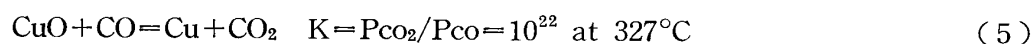
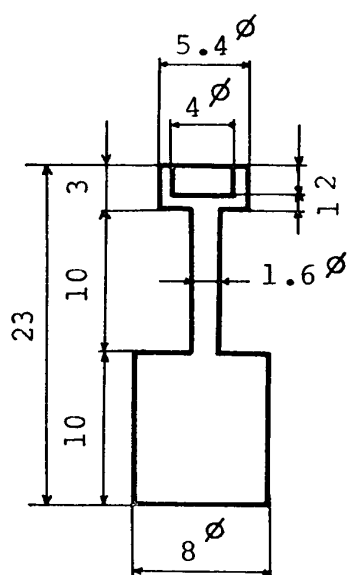
Fig. 4 Flow chart for the ^{18}O analysis.

Fig. 5 Carbon crucible for arc reduction.

この CO_2 をドライアイスとして捕収し, 質量分析器により得られたマススペクトルの質量数46, 45, 44に対応するピークの高さから ^{18}O 濃度を算出した。ここで炭素るつぼのCとCuO中のOの同位体比はそれぞれ天然比であると仮定した。なお CO_2 に酸化して分析を行なうのは, N_2 のピークとCOのピークが質量スペクトル上で重なることをさけるためである。炭素るつぼはガスの吸着性が高いため 1700°C で2時間真空熱処理を行ない, さらに使用直前に400mmHg減圧ヘリウム中でアーク加熱によりるつぼ頭部を 3000°C 以上まで加熱した。分析条件を等しくするために炭素るつぼは毎回の分析ごとに新しいものを用いた。しかしこのような熱処理を行なっても炭素るつぼはなお微量のCOを発生するので, その補正のため次のような検討を行なった。切断した毛細管から発生するCO量はスラグ組成が同一であれば分析する試料体積すなわち毛細管の長さ, x に比例しその ^{18}O 濃度は試料の ^{18}O 濃度, C_x に等しい。また炭素るつぼから発生するCO量は一定量, B でありその ^{18}O 濃度は天然比, C_s であると考えられる。したがってこの場合分析される ^{18}O 濃度, C_{obs} は次式で与えられる。

$$C_{\text{obs}} = \left(C_x x + C_s \frac{A}{B} \right) / \left(x + \frac{B}{A} \right) \quad (6)$$

ここで A は毛細管単位長さ当りの CO ガス発生量である．よって一定 ^{18}O 濃度， C_{fix} をもつ試料に対し毛細管長さを変化させて分析を行なえば (6) 式よりパラメータ， B/A と C_{fix} が求められる．したがってこのようにして決定されたパラメータ， B/A を用いれば試料の分析値， C_{obs} から (6') 式により ^{18}O 濃度， C_x を求めることができる．

$$C_x = \frac{(C_{obs} - C_s) \frac{B}{A} + x C_{obs}}{x} \quad (6')$$

Fig.6 に同一 ^{18}O 濃度に対し毛細管長さを変えて測定を行なった例を示す．測定値から最小二乗法により B/A と C_{fix} を決定した．実線は決定された B/A と C_{fix} から式 (6) による C_{obs} を計算した結果である．本実験における ^{18}O 分析系全体としての誤差は Fig.6 における実線と測定値の差から $\pm 3\%$ であることが知られる．

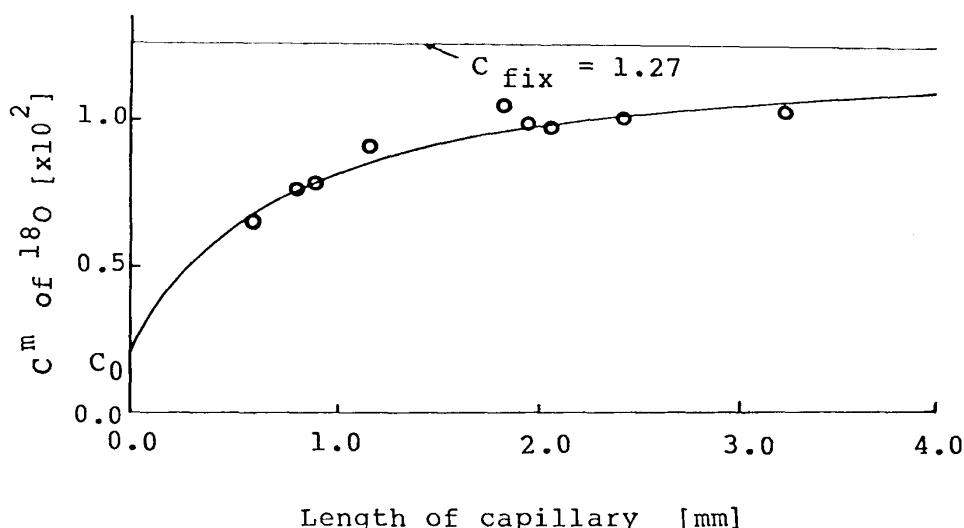


Fig.6 Concentration of ^{18}O as a function of capillary length. C^m is measured concentration

2.5 拡散係数の計算

拡散係数は得られた ^{18}O 濃度—距離曲線に 1 次元有限長に対する Fick の第 2 則の解¹⁰⁾ を適用することにより拡散係数 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ を導出した．基本的な関係式を列記すると次のとおりである．

初期条件： $x > 0, \quad C = C_0$

境界条件： $x = 0, \quad C = C_s$

$x = L, \quad \partial C / \partial x = 0$

$$\frac{C_x - C_s}{C_0 - C_s} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left[\sin \frac{(2n+1)\pi x_n}{2L} \right] \times \left[\exp - \left\{ \frac{(2n+1)^2}{2L} \right\} \pi^2 Dt \right] \quad (7)$$

ここで x は開孔端からの距離 (cm)， C_0 は毛細管の初期濃度， C_s はリザーバーの濃度， C_x は x における濃度であり， L は毛細管の長さ (cm)， $x_n = x/L$ は規格化距離， t は拡散時間 (s) である．

3. 解析結果および考察

3.1 実験誤差

所定時間の拡散を行なった後の試料を，リザーバー浴から引きあげ冷却固化し分析に供した．

10) Jost, W.: *Diffusion in Solids, Liquids and Gasses*, (1952), 36, Academic Press.

本研究において拡散時間は60分から120分であり毛細管内試料の拡散後の冷却凝固時間に比較して十分に長い。したがって拡散時間に起因する誤差は無視でき、本実験の誤差は主として分析誤差によるものと考えられる。前述のように本実験における ^{18}O 分析は $\pm 3\%$ の誤差を伴うので規格化濃度、 $(C_x - C_s)/(C_0 - C_s)$ における誤差は $\pm 6\%$ である。この分析誤差が拡散係数を求めるための規格化濃度—時間曲線の解析に及ぼす影響は、測定値に 6% の偏差を与え拡散係数を計算した結果、本研究の範囲内で $\pm 15\%$ であることが判り、結局本研究により得られる拡散係数の値は $\pm 15\%$ の誤差含むと考えられる。

3.2 毛細管の境界条件の適否について

得られた ^{18}O 濃度—距離曲線の一例をFig.7に示す。(A)は1.0rpmでサンプルホルダーを回転させた場合の濃度—距離曲線、(B)は4.0rpmでサンプルホルダーを回転させたときの濃度—距離曲線である。(A)では $C=C_s$ の点が毛細管の外部に出ているが、これは毛細管開孔端とリザーバー浴の相対速度が不足していたため、毛細管開孔端近傍のリザーバー浴の ^{18}O 濃度が上昇したことに対応する。これに対し回転速度の大きい(B)では、開孔端より内側に $C=C_s$ 点が存在する様に見える。したがって、もし毛細管開孔端とリザーバー浴の相対速度が適正であれば、境界条件は拡散実験進行時には十分満足されると考えられる。しかしこのような場合でも融体凝固時の収縮のため $C=C_s$ 界面はFig.8のように毛細管内部に引き込まれることが多い。凝固時の収縮はスラグについて一般的に観測される現象であるから凝固試料において観察される $C=C_s$ 界面の毛細管開孔端から毛細管内への移動は拡散実験進行時に境界条件が満足されている場合でもさけることはできない。このように境界条件の変化はFig.7の例のように実験によって異なる点に注意する必要がある。したがって本研究では実効拡散長、 L_{eff} を考え式(7)の境界条件および初期条件を次式のように一般的に扱う解析法を検討した。

初期条件: $x > \Delta L, C = C_0$

境界条件: $x = \Delta L, C = C_s$

$x = L, \partial C / \partial x = 0$

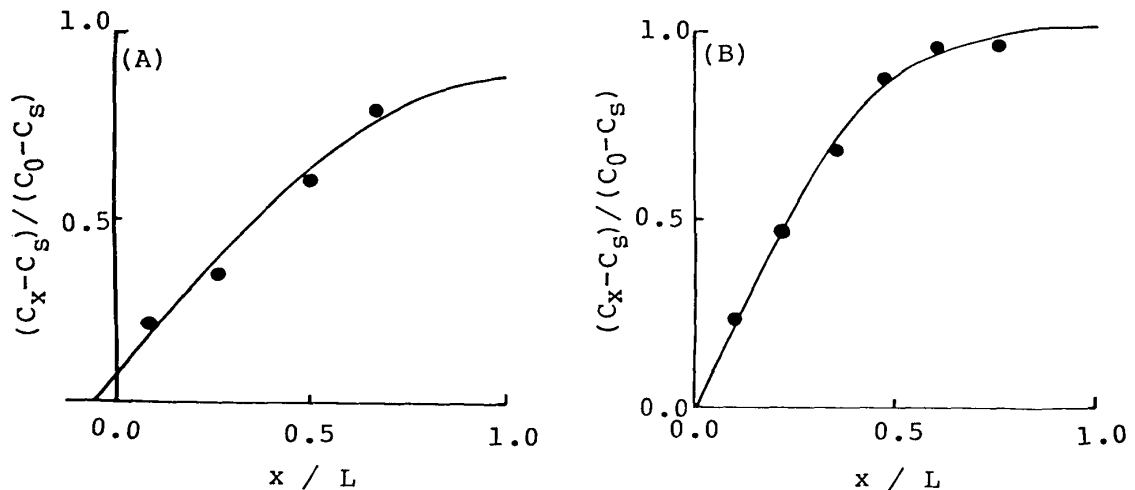


Fig.7 Normalized concentration-penetration profile using the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ slags as an example.

(A) 50mol% $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$
 $D = 6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
 $3.6 \times 10^3 \text{ s}$
 1227°C
 $L = 1.13 \text{ cm}$
 $\Delta L/L = -0.062$
 Rotation 1 rpm

(B) 50mol% $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$
 $D = 4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
 $5.1 \times 10^3 \text{ s}$
 1226°C
 $L = 2.23 \text{ cm}$
 $\Delta L/L = 0.007$
 Rotation 4 rpm

上記条件における拡散方程式の解は次式で与えられる。

$$\frac{C_x - C_s}{C_0 - C_s} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left[\sin \frac{(2n+1)\pi x_{rn}}{2L_{eff}} \right] \times \left[\exp - \left\{ \frac{(2n+1)^2}{2L_{eff}^2} \pi^2 Dt \right\} \right] \quad (8)$$

ここで $x_{rn} = [x_n - (\Delta L/L)] / [1 - (\Delta L/L)]$ は再規格化距離, $L_{eff} = L - \Delta L$ は実効拡散長である。それぞれの実験により得られた濃度—距離曲線が上式に従うとしてパラメーター ΔL (負号は開孔端より外部を示す) と拡散係数 D を最小2乗法により決定した。ただし式(8)からも明かなようにここで用いた方法は数学的に唯一の解を与えるものではない。しかし本実験の解析においては物理的に意味のある ΔL と D の組み合わせは1組のみ得られた。Fig. 9 にこの方法により得られた境界条件のずれを表わすパラメーター $\Delta L/L$ と見掛けの拡散係数 D との関係を示す。 $\Delta L/L$ と D との間には明瞭な相関関係が認められ、パラメーター $\Delta L/L$ の負値の増大に伴ない見掛けの拡散係数は大きくなる。

ここに導入した解析法によれば拡散試料の凝固時の収縮に伴なって生ずる境界条件のずれを補正することは可能で例えば Li 珪酸塩と白金の実験温度および室温における密度^{11,12)}を用いれば Fig. 9 の試料に対し $\Delta L/L = 0.08$ であると評価でき、Fig. 9 からこの終端効果に対応する拡散係数を求め、 $D = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (50mol% $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, 1226°C) を得た。このようにキャピラリー・リザーバー法においてデータ解析の基本となる拡散方程式の境界条件が十分に満足されない場合でも本研究において導入された新しいデータ解析法を用いれば境界条件のずれを定量的に評価することが可能であり、従来の研究結果に比べ境界条件

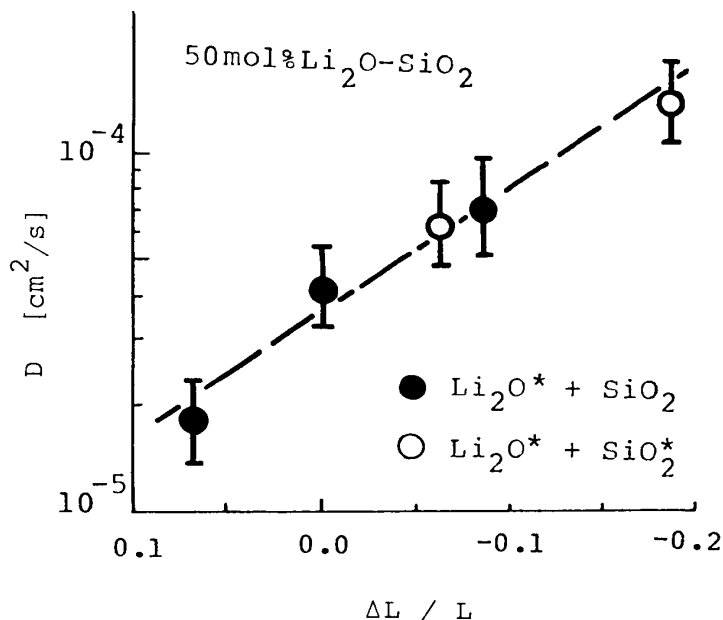


Fig. 9 Self-diffusion coefficient of ^{18}O in molten $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ as a function of the end effect parameter.

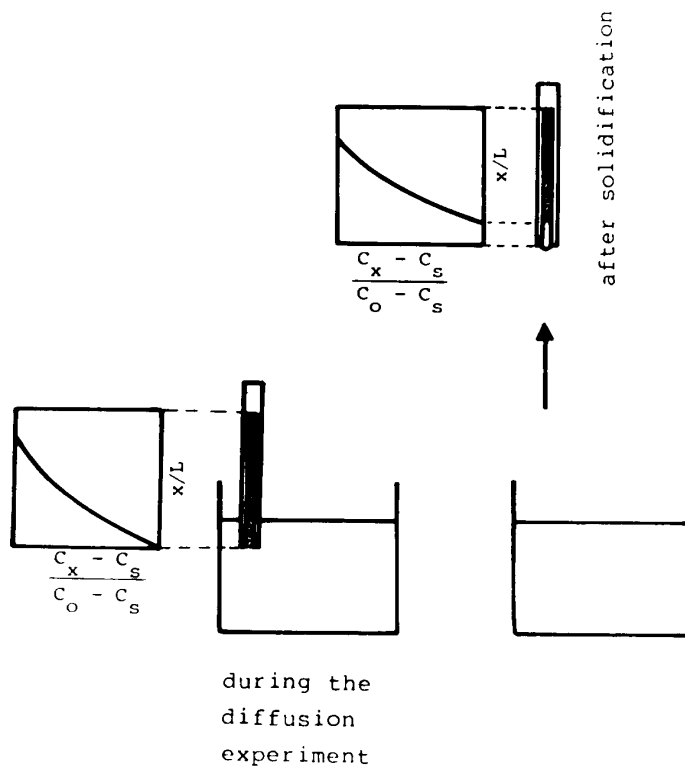


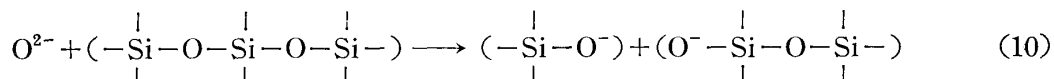
Fig. 8 Schematic diagram for the effect of shrinkage due to the solidification on the concentration-penetration profile.

- 11) Bockris, O'M.; Tomlinson, J. W.; White, J. L.: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 299.
 12) Shartis, L.; Spinner, S.; Chapps, W.: J. Am. Cer. Soc., **35** (1952), 155.

の適否のあいまいさに伴う誤差を除くことが可能と考えられる。

3.3 トレーサーの添加形態の影響について

酸素の自己拡散係数の測定についてはトレーサーの添加形態により異なった拡散係数が得られる可能性が指摘されている^{3,4)}。すなわち SiO_2 に塩基性酸化物が添加されると次式の反応により SiO_2 の網目構造が破断されるが、



Li_2O^* の形で ^{18}O を添加した場合には非架橋酸素 ($-\text{O}^-$) 側に SiO_2^* の形で ^{18}O を添加した場合には架橋酸素 ($-\text{O}-$) 側に、それぞれ標識されることが考えられ、拡散係数に差を生じる可能性もある。そこでこの点についての指針を得るため本実験ではトレーサー Li_2O^* として添加した試料と、等モルの SiO_2^* および Li_2O^* として添加した試料についてそれぞれ自己拡散係数の測定を行なった。その結果は Fig. 9 に示すとおりトレーサーを Li_2O^* として添加した試料と SiO_2^* および Li_2O^* として添加した試料は同一のグループとして整理できることを示している。したがって本実験における試料作成法の範囲では ^{18}O 添加後の溶解処理時間に比べ非架橋酸素と架橋酸素の間の交換反応速度が十分大きく ^{18}O は2種の結合様式の酸素に平衡分配していると考えられる。したがって本実験において得られた酸素の自己拡散係数の値は熔融珪酸塩中に存在する上記2種類の結合様式を有する酸素の時間平均的挙動を測定していることに対応すると思われる。

4. 結 言

熔融スラグ中の酸素の自己拡散係数を高い精度で測定するため、測定データから境界条件のずれを表わすパラメーターを導出し、このパラメーターによって従来の解析において誤差の要因となっていた毛細管開孔端での境界条件の適否を定量的にみつめる手法を確立した。この手法により 50mol% $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1226°C の拡散係数として $D = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。またトレーサーの添加形態についても検討を行なった。その結果添加形態による差は観測されなかった。本実験の範囲内では架橋酸素と非架橋酸素は分配平衡に達しているものと思われる。本実験で確立された手法を熔融スラグの酸素の自己拡散係数の測定に適用し、種々の温度および組成のスラグについて系統的な測定を行なうことにより拡散係数と粘性や電気伝導率などの物性値との相関について詳細な議論が可能になると考えられる。

本研究の遂行に当り、文部省特定研究費の補助を得た。ここに記して感謝の意を表します。